101	Bureau i	LA PROPRIETE INTELLECTUELLE RAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVES (BT)	-)12/1
(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A01N 37/06, 37/02 // (A01N 37/06, 61:00, 65:00, 31:06, 31:04, 31:02) (A01N 37/02; 61:00, 65:00, 31:06, 31:04, 31:02)		11) Numéro de publication internationale: WO 9831223 43) Date de publication internationale: 23 juillet 1998.07.98)	う
 (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR (22) Date de dépôt international: 19 janvier 1998 ((30) Données relatives à la priorité: 97/00546 20 janvier 1997 (20.01.97) (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): ACT [FR/FR]; 30, rue Gambetta, F-40100 Dax (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DUFAU, [FR/FR]; "La Grange au Palombes", Route des A F-40100 Dax (FR). LAUILHE, Jean-Paul [FR/FR Jean-Jacques Rousseau, F-40990 Saint Paul lès D (74) Mandataire: HIRSCH, Denise; Cabinet Lavoix, d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex 09 (FR) 	FR Ghislain Artificiers, I; 14, rue Dax (FR). 2, place	 CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues. 	

(54) Title: ADDITIVE COMPOSITION FOR PLANT PROTECTION

(54) Titre: COMPOSITION ADJUVANTE A USAGE PHYTOSANITAIRE

(57) Abstract

The invention concerns the use of a composition containing a mixture of: (i) at least a fatty acid ester or alkoxylated fatty acid; and (ii) at least a terpenic derivative, as additive enhancing the efficacy of an active plant protective substance, in particular herbicide, fungicide, insecticide or regulating growth.

(57) Abrégé

L'invention a pour objet l'utilisation d'une composition comprenant un mélange d'(i) au moins un ester d'acide gras ou d'acide gras alkoxylé; et d'(ii) au moins un dérivé terpénique, en tant qu'adjuvant améliorant l'efficacité d'une substance active phytosanitaire, notamment herbicide, fongicide, insecticide ou régulatrice de croissance.

Ł

1

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

ES FI FR Albanie AL Arménie AM AT AU AZ BA BB Autriche Australie Azerbaīdjan Bosnie-Herzégovine Barbade Belgique Burkina Faso Bulgarie Bénin BE BF BG BJ BR IE IL IS IT JP KE KG Brésil BY Bélarus CA CF CG CH CI CM CN CN CU CZ Canada République centrafricaine Congo Suisse Côte d'Ivoire Cameroun Chine Cuba République tchèque Allemagne Danemark DE DK EE Estonie

k

Espagne
Finlande
France
Gabon
Royaume-Uni
Géorgie
Ghana
Guinée
Grèce
Hongrie
Irlande
Israë)
Islande
Italie
Japon
Kenya
Kirghizistan
République populaire
démocratique de Corée
République de Corée
Kazakstan
Sainte-Lucic
Liechtenstein
Sri Lanka
Libéria

GA

GB

GE

GH GN GR HU

КР

KR

KZ LC LI

LK LR

	••.	SI
LS	Lesotho	
LT	Lituanie	SK
LU	Luxembourg	SN
LV	Lettonie	SZ
MC	Monaco	TD
MD	République de Moldova	TG
MG	Madagascar	тJ
МК	Ex-République yougoslave	TM
	de Macédoine	TR
ML	Mali	TT
MN	Mongolie	UA
MR	Mauritanie	UG
МW	Malawi	US
МХ	Mexique	UZ
NE	Niger	VN
NL	Pays-Bas	YU
NO	Norvège	ZW
NZ	Nouvelle-Zélande	
PL	Pologne	
рт	Portugal	
RÔ	Roumanie	
RU	Fédération de Russie	
SD	Soudan	
SE	Suède	
SG	Singapour	

-/

•

	01()
	Slovénie
٢	Slovaquie
1	Sénégal
5	Swaziland
D	Tchad
G	Togo
J I	Tadjikistan
м	Turkménistan
R	Turquie
Г	Trinité-et-Tobago
A	Ukraine
G	Ouganda
s	Etats-Unis d'Amérique
Z	Ouzbékistan
N	Viet Nam
U	Yougoslavie
W	Zimbabwe

A) -

Composition adjuvante à usage phylosanitaire

La présente invention concerne des adjuvants pour produits phytosanitaires, notamment les produits fongicides, insecticides, herbicides ou régulateurs de croissance.

De nombreux produits phytosanitaires sont actuellement disponibles sur le marché. Les utilisateurs sont toutefois perpétuellement demandeurs de traitements plus efficaces.

Une voie pour y parvenir consiste à utiliser des agents auxiliaires qui, mélangés aux produits phytosanitaires, apportent à ces derniers un gain d'efficacité.

Ces agents auxiliaires, globalement appelés « adjuvants » dans ce qui suit, sont typiquement mis en présence de la ou des matières actives à améliorer de deux façons :

- soit ils sont partie intégrante de la préparation phytosanitaire commercialisée, dénommée «spécialité phytosanitaire» dans ce qui suit, et on les appellera alors «coformulant» ;

- soit ils sont ajoutés au moment de l'utilisation à la bouillie de traitement constituée le plus souvent d'un mélange d'eau et d'une spécialité phytosanitaire. Ce mélange extemporané des produits peut se faire dans un ordre variable. Ainsi utilisé, l'adjuvant est appelé «spécialité adjuvante» dans ce qui suit.

La présente invention a pour but de proposer de nouveaux adjuvants du type coformulant ou spécialité adjuvante qui ont la propriété d'accroître l'efficacité des traitements phytosanitaires.

On connaît de FR 91 06753 une composition comprenant du tallate de cuivre associé à des dérivés terpéniques. Dans cette composition, le tallate de cuivre agit en tant qu'agent actif fongicide.

On connaît également de FR 93 15 653 une composition comprenant une huile de pin et un agent tensio-actif en tant d'adjuvant d'une composition ou d'une bouillie herbicide.

On a découvert à présent que lorsque l'on employait un dérivé terpénique en combinaison avec certains esters d'acides gras, on obtenait un effet de synergie marqué.

L'invention a ainsi pour objet l'utilisation d'une composition constituée d'un mélange d'

(i) au moins un ester d'acide gras ou d'acide gras alkoxylé ; et d'

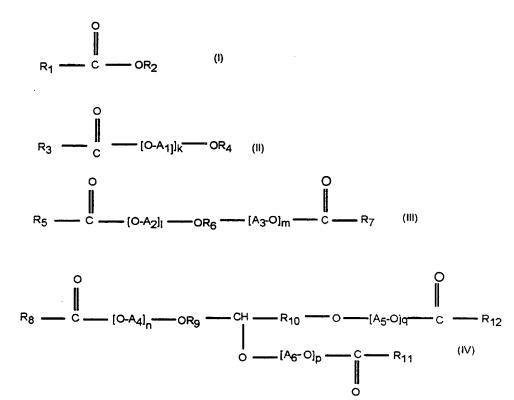
(ii) au moins un dérivé terpénique,

12

2

en tant qu'adjuvant améliorant l'efficacité d'une substance active phytosanitaire, notamment herbicide, fongicide, insecticide ou régulatrice de croissance.

Les esters d'acide gras de l'invention répondent notamment aux formules générales suivantes :



dans lesquelles R₁, R₃, R₅, R₇, R₈, R₁₁ et R₁₂ identiques ou différents représentent une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée ayant de 10 à 30 atomes de carbone,

- R_2 , R_4 , R_6 , R_9 et R_{10} identiques ou différents représentent une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée ayant de 1 à 11 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone,

- A₁, A₂, A₃, A₄, A₅ et A₈ identiques ou différents représentent $(CH_2)_2$ ou $(CH_2)_3$ et

- le nombre total de molécules d'oxyde d'éthylène ou de propylène respectivement dans les formules II, III et IV précités par k. I+m, n+p+q est un nombre entier compris respectivement entre 5 et 20. 5 et 30 et 10 et 50.

بر

De préférence, R₁, R₃, R₅, R₇, R₈, R₁₁ et R₁₂ identiques ou différents sont des groupes hydrocarbonés linéaires ou ramifiés comprenant de 16 à 22 atomes de carbone.

Avantageusement, ces groupes sont insaturés et peuvent contenir au moins une double liaison. On peut citer notamment les acides oléïques, linoléïques et linoléniques.

Des groupes particulièrement préférés sont ceux des acides gras obtenus à partir des huiles de colza, de soja, de tournesol, de maïs, d'arachide, d'olive, de palme, de lin, de carthame, de coton, de sésame, ou à partir du tall-oil.

Des résultats particulièrement intéressants sont obtenus avec des esters alkyliques d'acide gras de formule I, dans laquelle R₂ comprend de préférence de 1 à 11 atomes de carbone.

A cet égard, on peut citer les esters méthylique, éthylique, propylique, isopropylique, butylique, isobutylique, pentylique, hexylique, octylique, octylique ramifié du type éthyl-hexylique et ceux obtenus par condensation avec le décanol.

D'autres esters appropriés sont les esters résultant de la condensation d'un ou plusieurs acides gras tels que définis ci-dessus et d'alcools terpéniques. Comme alcool terpénique, on peut notamment citer le nopol (6,6-diméthyl bicyclo-(3,1,1)-2-heptène-2-éthanol).

Les esters de formule générale I selon l'invention peuvent être obtenus :

- par estérification directe des acides gras avec un alcool monofonctionnel;

- par transestérification des huiles végétales avec un alcool en présence de l'alcoolate correspondant, par exemple avec le méthanol en présence de méthylate de sodium dans le cas des esters méthyliques.

Les esters de formule générale II, III et IV sont décris dans FR 2 729 307.

Les composés de formule générale II, III et IV peuvent être préparés comme décrit dans FR 2 729 307.

Les dérivés terpéniques au sens de la présente invention sont des molécules organiques contenant dix atomes de carbone dans leur structure.

Il s'agit donc essentiellement des monoterpènes.

- 4

Les dérivés terpéniques peuvent être acycliques, monocycliques ou bicycliques.

On peut citer notamment les exemples suivants :

1) les carbures terpéniques :

a) carbures terpéniques acycliques : myrcène, alloöcymène...;

b) carbures terpéniques monocycliques : dipentène, terpinolène, p-cymène, limonène...;

c) carbures terpéniques bicycliques : α -pinène, β -pinène ou δ -3-carène...;

2) les composés suivants :

a - les dérivés oxydés : cinéols ;

b- les alcools terpéniques : bornéol, fenchol, menthanol, terpinéols, géraniol...;

c - les aldéhydes et les cétones : camphre, fenchone ;

3) les mélanges des produits précédemment cités ;

4) les huiles de pin d'origine naturelle ou de synthèse qui sont définies comme étant des mélanges d'alcools et de carbures terpéniques ; et

5) le tea tree oil (ou huile de *Melalenca alternifolia*) qui est défini comme étant un mélange d'alcools terpéniques (terpinéno-4-ol, α -terpinéol....), de carbures terpéniques (α et δ -terpinène, p-cymène. limonène...) et de cinéole-1,8.

On préfère tout particulièrement l'huile de pin à 90 % d'alcools terpéniques.

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées à titre de compositions adjuvantes à usage phytosanitaire, notamment pour améliorer l'efficacité d'une substance active phytosanitaire herbicide, fongicide, insecticide ou régulatrice de croissance.

Une composition selon l'invention comprend de 80 à 20 % en poids, de préférence de 60 à 40 % en poids du composé (i) et de 20 à 80 % en poids, de préférence de 40 à 60 % en poids du composé (ii).

L'association d'une composition selon la présente invention et d'une substance active fongicide, insecticide, herbicide ou régulatrice de croissance, a pour effet d'augmenter de façon surprenante l'efficacité du traitement, ce qui peut aussi permettre d'utiliser une dose réduite de substance.

ì

Ce dernier point et le fait que les ingrédients de base d'une composition, selon la présente invention, soient des dérivés de produits naturels, vont dans le sens d'un meilleur respect de l'environnement.

Une composition selon l'invention est tout particulièrement efficace pour améliorer les propriétés d'une substance active pénétrante ou systémique, qui agit par absorption à l'intérieur de la plante.

On peut l'employer par exemple avec un produit herbicide à base d'une telle substance agissant par absorption à l'intérieur de la plante. Parmi les familles d'agents herbicides, on peut citer les aryloxyphénoxypropionates, les cyclohexanediones, les diazines, les triazines, les pyridylphényléthers, les tricétones, les carbamates et les dérivés du benzofuranne, et en particulier :

- le phénoxaprop-p-éthyl,

- le quizalofop-éthyl et son isomère D,

- le diflufénicanil, l'ioxynil, le bromoxynil et leurs mélanges,

- le phenmédiphame, l'éthofumésate, le desmédiphame et leurs mélanges,

- le clodinafop propargyl et son mélange avec un agent phytoprotecteur, le cloquintocet mexyl,

- le pyridate,

- la sulcotrione

- la bentazone, l'atrazine et leurs mélanges.

On peut également l'employer avec un produit régulateur de croissance, notamment le chlorméquat chlorure utilisé seul ou en association avec le chlorure de choline.

Une composition selon l'invention peut typiquement être mise en oeuvre de deux manières : sous forme de coformulant ou sous forme de spécialité adjuvante, les deux termes ayant été définis précédemment.

Les spécialités phytosanitaires, telles que définies plus haut contenant un coformulant constitué par un mélange selon l'invention, sont aussi objet de l'invention.

Les spécialités adjuvantes basées sur une composition selon l'invention sont également objet de l'invention. Elles sont constituées d'une composition selon l'invention, à laquelle on a ajouté un ou plusieurs émulsifiants pour permettre à celle-ci de se disperser facilement dans l'eau.

Les émulsifiants peuvent être de type anionique ou non ionique. On peut utiliser par exemple les alkyl phénol éthoxylés, les alcools gras éthoxylés, les acides gras éthoxylés, les esters d'acide gras éthoxylés et les triglycérides éthoxylés.

Les exemples suivants illustrent l'invention. Les bouillies herbicides ont été préparées en utilisant une spécialité phytosanitaire et une spécialité adjuvante.

Les pourcentages sont exprimés en poids sauf indications contraires.

EXEMPLE 1

Cet essai, réalisé en conditions contrôlées, compare les effets obtenus avec trois bouillies de traitement contenant une même spécialité phytosanitaire et de l'eau, respectivement mélangées avec trois spécialités adjuvantes différentes.

Les trois spécialités adjuvantes contiennent le même émulsifiant (huile de ricin éthoxylé à 18/20 OE), en même proportion (25 % en poids) :

- la spécialité adjuvante B (Adj. B) est constituée d'un mélange d'ester méthylique d'acides gras issus du tall-oil dont la composition est la suivante :

. acide oléïque	53,1 %
. acide linoléïque	36,8 %
. acides palmitique et stéarique	2,4 %
. acides gras divers (palmitoléïque,	
élaïdique, pinoléïque, arachidique)	7,7 %

et d'émulsifiant.

- la spécialité adjuvante C (Adj. C) est constituée d'un mélange d'huile de pin contenant 90 % d'alcools terpéniques et d'émulsifiant.

- la spécialité adjuvante A (Adj. A) est constituée d'un mélange de 40 % d'adjuvant B et 60 % d'adjuvant C.

La spécialité phytosanitaire herbicide utilisée est le CELIO® de CIBA Protection des Plantes (clodinafop-propargyl + cloquintocet mexyl).

Les pulvérisations s'effectuent à 150 I de bouillie à l'hectare. La mauvaise herbe modèle est l'avoine (Avena sativa). L'effet herbicide est

7

mesuré par la masse de matière sèche des plantes 10 jours après le traitement.

Les doses de CELIO® appliquées sont respectivement de 0,005 - 0,015 - 0,044 - 0,13 - 0,4 et 1,2 l/ha.

Les doses des adjuvants (Adj. B, Adj. C et Adj. A) sont de 0,5 l/hl.

Dans les figures 1 et 2, les courbes illustrent l'ensemble des réponses à des doses variables de spécialité phytosanitaire.

- sur la figure 1, sont représentées les trois courbes obtenues avec les trois bouillies de traitement, ne se différenciant que par la spécialité adjuvante.

Les doses permettant d'obtenir 50 % d'inhibition (I_{50}) sont respectivement :

- bouillie contenant Adj. B = $0,044 \pm 0,017$ l/ha

- bouillie contenant Adj. C = 0.014 ± 0.006 l/ha

- bouillie contenant Adj. A = 0,007 \pm 0,003 l/ha

- sur la figure 2, est ajoutée la courbe d'additivité, calculée à partir des courbes correspondant aux traitements contenant les Adj. B et Adj. C.

Pour ce modèle de calcul, on utilise le modèle d'additivité de doses et on prend en compte le rapport de Adj. B et Adj. C dans le mélange Adj. A, c'est-à-dire respectivement 0,4 et 0,6.

La figure 2 indique les positions relatives de la courbe d'additivité et de la courbe de réponse du traitement contenant l'Adj. A.

La courbe de réponse est décalée vers les faibles doses par rapport à la courbe d'additivité, ce qui traduit l'effet de synergie.

EXEMPLE 2

Evaluation de l'intérêt de différentes spécialités adjuvantes en association avec PUMA S® de AGREVO (fénoxaprop-p-éthyl) sur vulpin (*Alopecurus myosuroides*).

Les essais ont été réalisés en serres sur plantes en pots avec semis des adventices. Le traitement herbicide a été effectué au stade 2-4

8

feuilles des adventices. A la fin de l'essai, le vulpin a été coupé pour pesée de la matière fraîche.

Les résultats sont indiqués au tableau I ci-après.

TABLEAU I

LIERRICIDE		Daida da la
HERBICIDE	ADJUVANT (dose)	Poids de la
(dose)		matière fraîche
PUMA S (0,6 l/ha)	-	0,54 g
PUMA S (0,4 l/ha)	-	4,71 g
PUMA S (0,3 l/ha)	-	8,30 g
PUMA S (0,3 l/ha)	HP (1 l/ha)	2,30 g
PUMA S (0,3 l/ha)	ESTER 1 (1 l/ha)	4,19 g
PUMA S (0,3 l/ha)	ESTER 2 (1 l/ha)	2,31 g
PUMA S (0,3 l/ha)	ESTER 3 (1 1/.ha)	2,67 g
PUMA S (0,3 l/ha)	ESTER 4 (1 l/ha)	3,82 g
PUMA S (0,3 l/ha)	HP (0,5 l/ha) + ESTER 1 (0,5 l/ha)	0,45 g
PUMA S (0,3 l/ha)	HP (0,5 l/ha) + ESTER 2 (0,5 l/ha)	0,40 g
PUMA S (0,3 l/ha)	HP (0,5 l/ha) + ESTER 3 (0,5 l/ha)	1,34 g
PUMA S (0,3 l/ha)	HP (0,5 l/ha) + ESTER 4 (0,5 l/ha)	1,50 g

HP : huile de pin contenant 90 % d'alcools terpéniques + émulsifiant (dans les proportions 75/25)

ESTER 1: ester méthylique d'acides gras issus du tall-oil + émulsifiant (dans les proportions 75/25)

ESTER 2 : ester butylique d'acides gras issus du tall-oil + émulsifiant (dans les proportions 75/25)

ESTER 3: ester isobutylique d'acides gras issus du tall-oil + émulsifiant (dans les proportions 75/25)

ESTER 4 : ester éthyl hexylique d'acides gras issus du tall-oil + émulsifiant (dans les proportions 75/25)

Ces différentes spécialités adjuvantes ont été formulées en ajoutant un nonyl phénol éthoxylé à 9/10 OE comme émulsionnant.

Ces résultats montrent un effet de synergie très marqué lorsqu'on utilise un mélange d'un dérivé d'acide gras et d'huile de pin. selon

l'invention, notamment lorsque le dérivé d'acide gras est un ester méthylique ou butylique.

9

Dans les exemples 3 à 8 qui suivent, la spécialité adjuvante A (Adj. A) est constituée d'un mélange d'ester méthylique d'acides gras issus du tall-oil, d'huile de pin contenant 90 % d'alcools terpéniques et d'huile de ricin éthoxylée à 18/20 OE (dans les proportions 30/45/25).

EXEMPLE 3

Evaluation au champ de l'efficacité de la spécialité adjuvante A (Adj. A) en association avec PUMA S® sur les vulpins en culture de blé tendre d'hiver.

Les résultats sont rapportés au tableau II ci-après.

TABLEAU II

HERBICIDE (dose)	ADJUVANT (dose)	Efficacité visuelle sur vulpins T + 46 j
PUMA S (1,2 l/ha)		53,33 %
PUMA S (1,2 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	73,33 %
PUMA S (0,9 l/ha)		36,67 %
PUMA S (0,9 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	53,33 %
PUMA S (0,6 l/ha)		23,33 %
PUMA S (0,6 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	53,33 %
PUMA S (0,3 l/ha)		13,33 %
PUMA S (0,3 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	40,00 %

Culture non traitée : 60 vulpins/m²

10

EXEMPLE 4

Evaluation au champ de l'efficacité de la spécialité adjuvante A (Adj. A) en association avec CELIO® sur les vulpins en culture de blé tendre d'hiver.

Les résultats sont rapportés au tableau III ci-après.

TABLEAU III

		Efficacités visuelles sur vulpins		
HERBICIDE	ADJUVANT	T + 17 j	T + 34 j	T + 50 j
(dose)	(dose)			
CELIO (0,60 i/ha)		45,00 %	98,75 %	100 %
CELIO (0,60 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	65,00 %	99 ,00 %	100 %
CELIO (0,45 l/ha)		43,75 %	98,00 %	100 %
CELIO (0,45 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	57,50 %	98,00 %	100 %
CELIO (0,30 l/ha)		36,25 %	98,00 %	96,00 %
CELIO (0,30 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	62,50 %	99,00 %	99,75 %
CELIO (0,15 l/ha)		26,25 %	62,50 %	53,75 %
CELIO (0,15 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	58,75 %	99,00 %	98,25 %

Culture non traitée : 303 vulpins/m²

EXEMPLE 5

Evaluation au champ de l'efficacité de la spécialité adjuvante A (Adj. A) en association avec LENTAGRAN® de SANDOZ AGRO (pyridate), MIKADO® de SOPRA (sulcotrione) ou LADDOK® de BASF France (bentazone + atrazine) contre les dicotylédones et dicotylédones + graminées en culture de maïs.

Les résultats sont rapportés au tableau IV ci-après.

WO 98/31223

7

• و.

11

TABLEAU IV

ADLLING		F	fficacités	visuelles	
HERBICIDE (dose)	ADJUVANT	Sur dicoty		sur dicotylé gramin	ées
HERBICIDE	(dose)	T + 13 j	T + 24 j 90,0 %	T + 13j 50,0 %	<u>T + 24 j</u> 50,0 %
LENTAGRAN A (1,5 I/ha) LENTAGRAN A (0,75 I/ha) LENTAGRAN A (0,75 I/ha) MIKADO (1 I/ha)	Adj. A (1 Vha)	90,0 % 88,3 % 90,0 % 93,3 %	90,0 % 63,3 % 90,0 % 96,0 % 56,7 %	50,0 % 50,0 % 88,3 %	33,3 % 50,0 % 90,0 % 66,7 %
MIKADO (0,5 Vha) MIKADO (0,5 Vha) LADDOK (3 Vha) LADDOK (1,5 Vha)	Adj. A (1 l/ha) Adj. A (1 l/ha	98,0 %	96,3 % 97,7 % 84,3 %	86,7 % 50,0 % 43,3 %	43,3 %
LADDOK (1,5 l/ha) Adj. A (1,1,1,2) Adj. A (1,1,1,2) Adj. A (1,1,1,2) Culture non traitée :107 digitaires sanguines (Digitaria sanguinalis)/m² 118 chénopodes blancs (Chenopodium album)/ m² (Debugganum tomentosum)/ m²					

118 chénopodes blancs (Chenopodium album)/ m² 27 renouées pâles (Polygonum tomentosum)/ m² 3 amarantes réfléchies (Amaranthus retroflexus)/ m²

EXEMPLE 6

Comparaison au champ de l'efficacité de la spécialité adjuvante A (Adj. A) en association avec BETANAL PROGRESS® de AGREVO (phenmédiphame + desmédiphame + éthofumesate) sur pensées des champs (Viola arvensis) et mercuriales (Mercurialis annua), en culture de betteraves.

Les résultats sont rapportés au tableau V ci-après.

12

TABLEAU V

		Efficacités visuelle	
HERBICIDE (dose)	ADJUVANT (dose)	T + 8 j	T + 15 j
BETANAL PROGRESS (5 1/ha)		72,50 %	47,50 %
BETANAL PROGRESS (5 1/ha)	Adj. A (1 l/ha)	73,75 %	75,00 %
BETANAL PROGRESS (3,75 l/ha)		66,25 %	63,75 %
BETANAL PROGRESS (3,75 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	71,25 %	63,75 %
BETANAL PROGRESS (2,5 l/ha)		25,00 %	26,25 %
BETANAL PROGRESS (2,5 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	63,75 %	52,50 %
BETANAL PROGRESS (1,25 l/ha)		12,50 %	15,00 %
BETANAL PROGRESS (1,25 l/ha)	Adj. A (1 l/ha)	8.75 %	17,50 %

Culture non traitée :32 pensées des champs/m² 15 mercuriales/m²

EXEMPLE 7

Comparaison au champ de l'efficacité de la spécialité adjuvante A (Adj. A) en association avec TARGA D+® de Rhône-Poulenc Agro (quizalofop éthyl isomère D) sur pois protéagineux.

Les résultats sont rapportés aux tableaux VI et VII ci-après.

TABLEAU VI:

HERBICIDE	ADJUVANT (dose)	Efficacités visuelles sur paturins		
(dose)		<u>T + 10 j.</u>	T + 30 j.	T + 51 j.
TARGA D+		70,0%	83,3 %	76.7 %
(1,25 l/ha)				
TARGA D+	Adj. A (1 l/ha)	80,0 %	85.0 %	80.0 %
(1,25 i/ha)				
TARGA D+	Adj. A (2 l/ha)	80,0 %	86.7 %	83.3 %
(1.25 l/ha)				

- بز

13

TABLEAU VII :

HERBICIDE (dose)	ADJUVANT (dose)	Efficacités visuelles sur raygrass à T+9 j.
TARGA D+ (1,25 l/ha)		66,7%
TARGA D+ (0,6 1/ha)		43,3 %
TARGA D+ (0,6 l/ha)	Adj. A (0,5 l/ha)	53,3 %
TARGA D+ (0,6 l/ha)	Adj. A (0,75 l/ha)	56,7 %
TARGA D+ (0,6 l/ha)	Adj. A (1 1/ha)	68,3 %

EXEMPLE 8

1

Comparaison au champ de l'efficacité de la spécialité adjuvante A (Adj. A) en association avec CYCOCEL C5® de BASF (chlorméquat chlorure + chlorure de choline) sur céréales à paille, variété SIDERAL très sensible à la verse.

Les résultats sont rapportés au tableau VIII ci-après :

TABLEAU VIII :

RACCOURCIS- SEUR (dose)	ADJUVANT (dose)	O	46 j.		
		Nbred'épis/m ²	Hauteur de plante		
			en cm	% du témoin	
Culture non		371	83,4	100 %	
traitée					
CYCOCEL C5		361	80,9	- 3 %	
(2 l/ha)		-			
CYCOCEL C5	Adj. A (0,5 l/ha)	376	76,6	-9%	
(2 l/ha)					
CYCOCEL C5	Adj. A (1 l/ha)	395	74.6	- 10.5%	
(2 l/ha)					

REVENDICATIONS

1

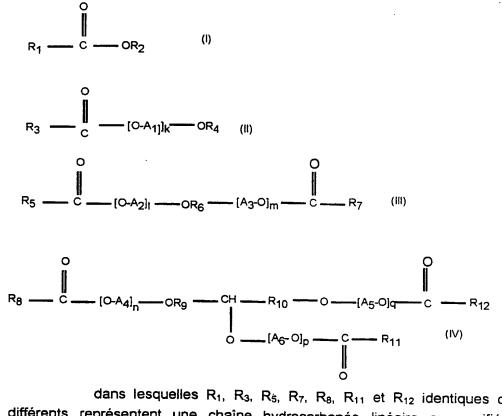
1. Utilisation d'une composition comprenant un mélange d'

(i) au moins un ester d'acide gras ou d'acide gras alkoxylé ; et d'

(ii) au moins un dérivé terpénique,

en tant qu'adjuvant améliorant l'efficacité d'une substance active phytosanitaire, notamment herbicide, fongicide, insecticide ou régulatrice de croissance.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'ester d'acide gras ou d'acide gras alkoxylé répondent aux formules générales suivantes :



dans lesquelles R1, R3, R5, R7, R8, R11 et R12 identiques ou différents représentent une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée ayant de 10 à 30 atomes de carbone,

- R2, R4, R6, R9 et R10 identiques ou différents représentent une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée ayant de 1 à 11 atomes de carbone, de préférence de 1 à 5 atomes de carbone,

PCT/FR98/00096

WO 98/31223

- A1, A2, A3, A4, A5 et A6 identiques ou différents représentent - le nombre total de molécules d'oxyde d'éthylène ou de (CH2)2 ou (CH2)3 et propylène respectivement dans les formules II, III et IV précités par k, I+m, n+p+q est un nombre entier compris respectivement entre 5 et 20, 5 et 30 et 10 et 50.

ł

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que R1, R3, R5, R7, R8, R11 et R12 identiques ou différents représentent une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou insaturée en C16-C22.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que R1, R3, R5, R7, R8, R11 et R12 identiques

ou différents représentent une chaîne hydrocarbonée insaturée. 5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications

précédentes, caractérisée en ce que R_1 , R_3 , R_5 , R_7 , R_8 , R_{11} et R_{12} représentent une chaîne d'un acide gras obtenu à partir de l'huile de colza, de soja, de tournesol, de maïs, d'arachide, d'olive, de palme, de lin, de carthame,

de coton, de sésame ou à partir du tall-oil. 6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que R2, R4, R6, R9 et R10 sont des groupes

alkyle comprenant de 1 à 11 atomes de carbone.

Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé de la formule générale I est choisi parmi les esters méthylique, butylique, isobutylique et éthylhéxylique

d'un mélange d'acides gras insaturés.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé de formule générale I est un ester méthylique d'un m'lange d'acide gras du tall-oil.

۶.

agent émulsifiant. 17. Utilisation d'un mélange selon l'une quelconque des revendications précédentes dans une composition phytosanitaire, comprenant

précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend : (i) un ester méthylique d'un mélange d'acides gras du tall-oil ; (ii) de l'huile de pin à 90 % d'alcools terpéniques. 16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend en outre un

poids, de préférence de 60 à 40 % en poids du composé (i) et de 20 à 80 % en poids, de préférence de 40 à 60 % en poids du composé (ii). 15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications

précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est une huile de pin à 90 % d'alcools terpéniques. 14. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le mélange comprend de 80 à 20 % en

précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est une huile de pin. 13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications

carbures terpéniques et d'alcools terpéniques. 12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications

carbures terpéniques, les dérivés oxydés des carbures terpéniques, les alcools terpéniques, les aldéhydes et cétones terpéniques et leurs mélanges. 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est un mélange de

ou un mélange de monoterpènes. 10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est choisi parmi les

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé terpénique est un monoterpène

WO 98/31223

- ﴿

÷ *

PCT/FR98/00096

WO 98/31223

<u>\</u>

une substance active herbicide, fongicide, insecticide ou régulatrice de croissance.

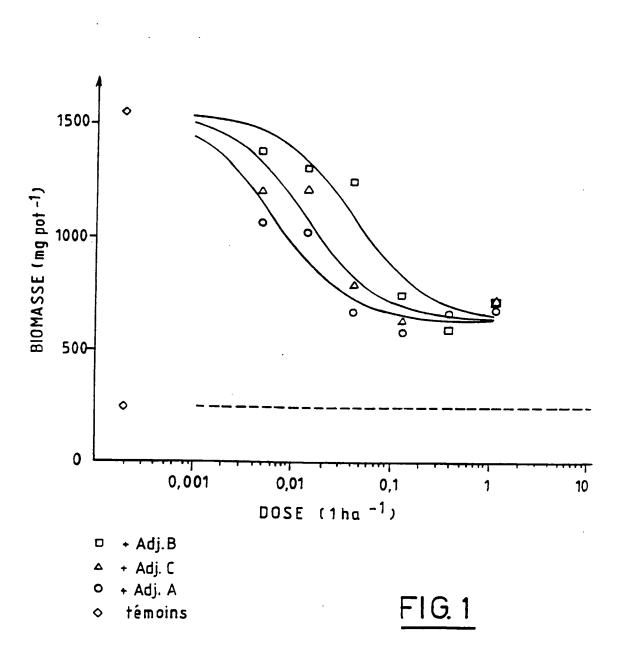
18. Composition constituée d'un mélange

- d'au moins un ester d'acide gras alkoxylé de formule générale II, III ou IV selon la revendication 1, et

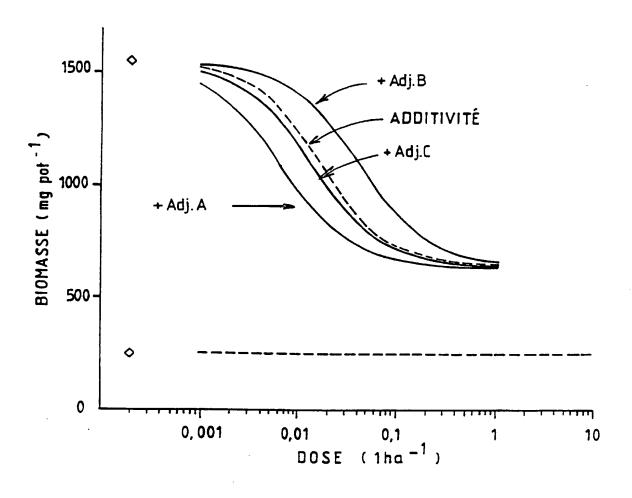
- d'au moins un dérivé terpénique.

19. Composition phytosanitaire, comprenant une substance active herbicide, fongicide, insecticide ou régulatrice de croissance et une composition adjuvante selon la revendication 18.

} -



WO 98/31223



<u>FIG.2</u>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Ional Application No PCT/FR 98/00096

.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A01N37/06 A01N37/02 //(A01N37/06,61:00,65:00,31:06,31:04, 31:02),(A01N37/02,61:00,65:00,31:06,31:04,31:02)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

* بۇر

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 AO1N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	BE 1 002 598 A (BIOLISSA) 9 Apr	-11 1991	1-6, 9-11,14, 16,17 7,8,12, 13,15, 18,19
	see page 1, line 14 - line 21		
	see page 2, line 24 - line 29		
	see page 3, line 2 - line 6 see page 3, line 30 - line 35		
	see page 5, time 30° time 33° see page 6, line 19° line 20°		
	see page 9, line $23 - 1$ line 25		
		-/	
X Furth	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
° Special ca	legories of cited documents :	"T" later document published after the inte	mational filing date
consid	nt defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or th invention	the application but
"E" earlier c filing d	ocument but published on or after the international ate	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or canno	claimed invention
"L" docume which	nt which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the do	ocument is taken alone
citation	or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an in	ventive step when the
other r		document is combined with one or ments, such combination being obvio	us to a person skilled
	nt published prior to the international filing date but an the priority date claimed	in the art. "&" document member of the same patent	family
Date of the	actual completion of theinternational search	Date of mailing of the international sea	arch report
1	5 May 1998	03/06/1998	
Name and n	nailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Lamers, W	
	Fax: (+31-70) 340-3016		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

۶

Inte. Jonal Application No PCT/FR 98/00096

		PC1/FR 98/00096
C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 95 17822 A (DERIVES RESINIQUES TERPENIQUE ;LAULHE JEAN PAUL (FR); DUFAU GHISLA) 6 July 1995 see page 1, line 1 - line 5 see page 1, line 21 - line 26 see page 2, line 23 - page 3, line 7 see page 3, line 21 - line 30 see page 4, line 27 - line 35 see claim 17	12,13,15
Y	HAMILTON R J: "STRUCTURE AND GENERAL PROPERTIES OF MINERAL AND VEGETABLE OILS USED AS SPRAY ADJUVANTS" PESTICIDE SCIENCE, vol. 37, no. 2, pages 141-146, XP000381447 see page 142; table 2 see page 145, column 2, paragraph 2 - page 146, column 1, paragraph 4 see page 146, column 2, paragraph 2	7,8,15
Y	US 5 580 567 A (ROBERTS JOHNNIE R) 3 December 1996 see column 3, line 5 - column 5, line 43	18,19
Y	FR 2 729 307 A (SEPPIC SA) 19 July 1996 cited in the application see page 1, line 3 - line 6 see page 2, line 21 - page 3, line 15	18,19
X	US 4 822 407 A (ESPOSITO JAMES E) 18 April 1989 see column 4; examples 1,2 see column 5; examples 1,2	1,9-14, 16,17
x	DATABASE WPI Section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class CO3, AN 73-20991U XP002043193 & JP 48 011 024 B (TOYO AEROSOL KOGYO KK) see abstract	1-6, 9-14, 16-19
x	FR 2 447 681 A (VALERE SARL ARSENE) 29 August 1980	1-6, 9-11,14, 17-19
	see page 1, line 35 - page 2, line 7 see page 3, line 34 - line 39 /	1/-19

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

1

98/00096	-
1-6, 9-14,	
9-14,	7
9-14,	
16-19	1
10 10	1
	1
2,18	1
1-19	
	1
	1
	1
1-19	1
1	1
	1
	1
1-19	1
	1
1	1
	1
1-19	1
	1
1	1
1-19	1
1	1
\	
1	
name 3 of 3	
h~2-	
-	page 3 of 3

λ.

• *

Patent docun cited in search		Publication date		nt family mber(s)		Publication
		09-04-1991				date
BE 100259	о и 	09-04-1991	NONE			
WO 951782	2 A	06-07-1995		2714262		30-06-1995
				1388295		17-07-1995
			EP	0735822	Α	09-10-1996
US 558056	7 A	03-12-1996	US	5393791	A	28-02-1995
	•			5178795		12-01-1993
			US	5741502	Α	21-04-1998
FR 272930	7 A	19-07-1996	AU	4543996	A	07-08-1996
				2209770		25-07-1996
				0804241		05-11-1997
			WO	9622109	Α	25-07-1996
US 482240	7 A	18-04-1989	NONE			
FR 244768	1 A	29-08-1980	 8E	888783	A	28-08-1981
WO 910547	2 A	02-05-1991	US	5035741	A	30-07-1991
			ĂŤ	141130		15-08-1996
			CA	2069311	Α	14-04-1991
			DE 6	9028114	D	19-09-1996
				9028114		03-04-1997
				0495876		29-07-1992
				5501254		11-03-1993
			US	5098468	A 	24-03-1992
US 540789	9 A	18-04-1995	AU	666095		25-01-1996
				5194293		22-09-1994
			CA	2111314	A 	18-09-1994
AU 757148	7 A	06-10-1988	AU	607922	B	21-03-1991
EP 051756	9 A	09-12-1992	FR	2677222	A	11-12-1992
NO 942485	8 A	10-11-1994		6640094	Α	21-11-1994
				9406529		02-01-1996
				2160896		10-11-1994
			CN	1124913	A	19-06-1996

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

.

page 1 of 2

	Inform	nation on patent family men	nbers	PCT/FR 9	plication No 8/00096
Patent document cited in search report		Publication date	Patent fami member(s	lv l	Publication date
WO 9424858	A	-	JP 8509 NZ 265	595 A,B 714 T 878 A 205 A	31-01-1996 15-10-1996 22-09-1997 20-05-1997
CA 1187409	A	21-05-1985	NONE		
		·			

. je, *

Form PCT/ISA/210 (patent family ennex) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n° PCT/FR 98/00096

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDF IPC 6 A01N37/06 A01N37/02 //(A01N37/06,61:00,65:00.31:06,31:04, 31:02),(A01N37/02,61:00,65:00,31:06,31:04,31:02)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

IPC 6 AO1N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C... DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indica	tion des passages pertinents	n° des revendications visées
X Y	BE 1 002 598 A (BIOLISSA) 9	avril 1991 (09.04.91)	1-6, 9-11,14, 16,17 7,8,12, 13,15, 18,19
	voir page 1, ligne 14 - ligne 21 voir page 2, ligne 24 - ligne 29 voir page 3, ligne 2 - ligne 6 voir page 3, ligne 30 - ligne 35 voir page 6, ligne 19 - ligne 20 voir page 9, ligne 23 - ligne 25		
	· · ·		
X Voir l	a suite du cadre C pour la fin de la liste des documents.	X Les documents de familles de ba	revets sont indiqués en annexe.
"A" docume comme	ries spéciales de documents cités : at définissant l'état général de la technique, n'étant pas considéré particulièrement pertinent	date de priorité et n'appartenant p	la date de dépôt international ou la as à l'état de la technique pertinent, aprendre le principe ou la théorie a
après or "L" docume cité pou	ant antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou stie date ant pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou ur déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour son spéciale (telle qu'indiquée)	peut être considérée comme no activité inventive par rapport au "Y" document particulièrement perti	nent; l'invention revendiquée ne
"O" docume expositi "P" docume	ent se référant à une divulgation orale, à un usage, à une ion ou tous autres moyens ent publié avant la date de dépôt international, mais après la date rité revendiquée	le document est associé à un ou p	quant une activité inventive lorsque lusieurs autres documents de même t évidente pour une personne du ême famille de brevets
Date à laqu	elle la recherche a été effectivement achevée	Date d'expédition du rapport de re	
15 r	mai 1998 (15.05.98)	3 juin 1998(03.06.98	3)
Nom et adre		Fonctionnaire autorisé	<u> </u>
n9 do +114	OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	nt de tálánhang	
nº de téléco	CT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)	n° de téléphone	

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTÉRNATIONALE

а ••••

Demande internationale nº

PCT/FR 98/00096

C (suite).	DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	<u> </u>
Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
Y	WO 95 17822 A (DERIVES RESINIQUES TERPENIQUE; LAULHE JEAN PAUL (FR); DUFAU GHISLA 6 juillet 1995 voir page 1, ligne 1-ligne 5 voir page 1, ligne 21 - ligne 26 voir page 2, ligne 23 - page 3, ligne 7 voir page 3, ligne 21 - ligne 30 voir page 4, ligne 27 - ligne 35 voir revendication 17	12, 13, 15
Y	HAMILTON R J: "STRUCTURE AND GENERAL PROPERTIES OF MINERAL AND VEGETABLE OILS USED AS SPRAY ADJUVANTS" PESTICIDE SCIENCE, vol. 37, no.2 pages 141-146, XP000381447 voir page 142,; tableau 2 voir page 145, colonne 2, alinéa 2 - page 146, colonne 1, alinéa 4, voir page 146, colonne 2, alinéa 2	7,8,15
Y	US 5 580 567 A (ROBERT JOHNNIE R) 3 décembre 1996 (03.12.96), voir colonne 3, ligne 5 - colonne 5, ligne 43	18, 19
Y	FR 2 729 307 A (SEPPIC SA) 19 juillet 1996 (19.07.96), cité dans la demande voir page 1, ligne 3 - ligne 6 voir page 2, ligne 21 - page 3, ligne 15	18,19
x	US 4 822 407 A (ESPOSITO JAMES E) 18 avril 1989 (18.04.89) voir colonne 4; exemples 1,2 voir colonne 5; exemples 1,2	1, 9–14, 16,17
x	DATABASE WPI section Ch, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class CO3, AN 73-20991U XP002043193 & JP 48 011 024 B (TOYO AEROSOL KOGYO KK) voir abrégé	1-6 9-14,16-19
x	FR 2 447 681 A (VALERE SARL ARSENE) 29 août 1980 (29.08.80), voir page 1, ligne 35 - page 2, ligne 7, voir page 3, ligne 34 - ligne 39	1-6, 9-11,
x	WO 91 05472 A (SAFER INC) 2 mai 1991 (02.05.91) voir page 3, ligne 3 - ligne 14 voir page 3, ligne 23 - ligne 32	1-6, 9-14, 16-19 14,17-19
X	voir page 4, ligne 2 - ligne 4 voir page 7, ligne 27 - ligne 31 	2,18
	CT//SA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)	

-

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

آه ج اها

.

Demande internationale n° PCT/FR 98/00096

C (suite).	DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	
Catégorie*	Documents cités avec, le car échéant, l'indication des passages pertinents	n° des revendications visées
A	US 5 407 899 A (HOWELL BRADFORD S) 18 avril 1995 (18.04.95), voir colonne 2, ligne 18 - ligne 34 voir colonne 3, ligne 50 - ligne 64 voir colonne 4, ligne 43 - ligne 59 voir colonne 5, exemple	1–19
A	AU 75714 87 A (V H GUERRINI) 6 octobre 1988 (16.10.88), voir revendication 1, voir page 4, ligne 14 - ligne 18, voir page 5, ligne 7 - ligne 26, voir revendication 5	1-19
A	EP 0 517 569 A (DERIVES RESINIQUES TERPENIQUE) 9 décembre 1992 (09.12.92) voir tout le document	1-19
A	WO 94 24858 A VICTORIAN CHEMICAL INTERNATION; WILBUR ELLIS COMPANY (AU); KILLICK) 10 novembre 1994 (10.11.94), voir page 1, ligne 3 - ligne 7 voir page 2, ligne 31 - page 3, ligne 3	1–19
A	CA 1 187 409 A (CANADIAN PATENTS DEV; CANADA MEJESTY IN RIGHT OF) 21 mai 1985 (21.05.85) voir page 1, ligne 1- ligne 3 voir page 2, ligne 14 - ligne 20	1–19
i		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

6 ٠, 5

Renseignements relatifs aux membres de familles de brévets

Demande Internationale No PCT/FR 98/00096

Kenseignements relations aux memories de families de orievets					PCT/FR 98/00096		
ocument brevet c rapport de recher		Date de publication		fembre(s) de nille de brev		Date de publication	
BE 1002598	A	09-04-1991	AUCUN				
WO 9517822	A	06-07-1995	FR AU EP	2714262 1388295 0735822	5 A	30-06-1995 17-07-1995 09-10-1996	
US 5580567	A	03-12-1996	US US US	5393791 5178799 5741502	5 A	28-02-1995 12-01-1993 21-04-1998	
FR 2729307	A	19-07-1996	AU CA EP WO	4543996 2209770 080424 9622109) A L A	07-08-1996 25-07-1996 05-11-1997 25-07-1996	
US 4822407	A	18-04-1989	AUC	UN			
FR 2447681	A	29-08-1980	BE	88878	3 A	28-08-1981	
WO 9105472	A	02-05-1991	US AT CA DE DE EP JP US	503574 14113 206931 6902811 6902811 049587 5501256 509846	D T L A 4 D 4 T 5 A 4 T	30-07-1991 15-08-1996 14-04-1991 19-09-1996 03-04-1997 29-07-1992 11-03-1993 24-03-1992	
US 5407899	A	18-04-1995	AU AU CA	66609 519429 211131	3 A	25-01-1996 22-09-1994 18-09-1994	
AU 7571487	A	06-10-1988	AU	60792	2 B	21-03-1991	
EP 0517569	A	09-12-1992	FR	267722	2 A	11-12-1992	
WO 9424858	A	10-11-1994	AU Br CA CN	664009 940652 216089 112491	9 A 6 A	21-11-1994 02-01-1996 10-11-1994 19-06-1996	

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe famililes de brevets) (juillet 1992)

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) d famille de bre	Membre(s) de la		
WO 9424858 A		GB 2291595 A,B JP 8509714 T NZ 265878 A US 5631205 A		publication 31-01-1996 15-10-1996 22-09-1997 20-05-1997	
CA 1187409 A	21-05-1985	AUCUN			

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe famillies de brevets) (juillet 1992)

I

€ ₽